

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Oktober 2005 (20.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/097849 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 220/14**,
C08J 3/22, C09B 67/00, C09C 3/10, C08J 3/215

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/000310

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Januar 2005 (14.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 015 355.8 17. März 2004 (17.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **RÖHM GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Kirschenallee,
64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KABS, Klaus** [DE/DE];
Alsbacher Strasse 4, 64319 Pfungstadt (DE). **SCHÄFER,
Frank** [DE/DE]; Brunecker Strasse 5, 64521 Gross-Gerau
(DE). **LICHTENSTEIN, Hans** [DE/DE]; Am Schützen-
rain 9, 64354 Reinheim (DE). **KLOSSEK, Bernd**
[DE/DE]; Liebfrauenstrasse 73, 64289 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: (METH)ACRYLATE SIRUP AS A SUSPENSION STABILISATOR FOR COLOURANTS

(54) Bezeichnung: (METH)ACRYLATSIRUP ALS SUSPENSIONSSTABILISATOREN FÜR FARBMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a polymer solvent binding agent for pigments based on methylmethacrylate. The binding agent is a polymer made of methylmethacrylate and one or several additional radical polymerisable compounds and is used in the form of a partially polymerised sirup.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein polymeres gelöstes Bindemittel für Pigmente auf Basis von Methylmethacrylat, wobei das Bindemittel ein Polymerisat aus Methylmethacrylat und einer oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Verbindungen ist und in Form eines teilpolymerisierten Sirups eingesetzt wird.



WO 2005/097849 A1

(Meth)acrylatsirup als Suspensionsstabilisatoren für Farbmittel

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft funktionelle (Meth)acrylatsirupe oder Monomer-Polymersysteme als Bindemittel und als Suspensionsstabilisatoren für Farbmittel und Farbmittelkonzentrate. Unter funktionellen Sirupen werden im folgenden teilpolymerisierte Mischungen aus Methylmethacrylat (MMA) und funktionalisierten Methacrylaten verstanden. Die Teilpolymerisation wird soweit durchgeführt, dass ein noch pumpbares Monomer-Polymergemisch entsteht. Zur Einfärbung von Kunststoffen stehen in der Technik Farbmittel zur Verfügung, die nahezu jede gewünschte Einfärbung des Kunststoffformkörpers ermöglichen. Kunststoffe werden vorwiegend entweder durch Massefärbung bei der Herstellung der Kunststoffe oder bei der Verarbeitung von Kunststoffpulvern bzw. -granulaten eingefärbt. Das Einfärbeverfahren wird dem jeweiligen Kunststoff angepasst. Bei der Einarbeitung der Farbmittel in die Kunststoffmonomeren bzw. in die Präpolymerisate bedient man sich vorteilhaft bestimmter Farbmittelkonzentrate, die aus den Farbmitteln bzw. Pigmenten zusammen mit Bindemitteln bestehen. Man bezeichnet diese Mischungen als Masterbatches. Auch beim Einfärben von Kunststoffpulvern oder -granulaten bedient man sich ähnlicher Techniken. Die hauptsächliche Schwierigkeit besteht darin, eine gleichmäßige Verteilung der Pigmente im Pigmentmittelkonzentrat zu erreichen, was wiederum eine Voraussetzung für die gleichmäßige Pigmentverteilung im Kunststoffformkörper darstellt. Pigmentagglomerationen in Kunststoffformkörpern beeinträchtigen regelmäßig deren mechanische und optische Eigenschaften.

EP 0 130 576 (Röhm GmbH) beschreibt ein festes polymeres Bindemittel und die daraus hergestellten Farbmittelkonzentrate.

Aufgaben

Die Mittel zum Einfärben von Acrylglas in Massefärbung nach dem Stand der Technik konnten nicht allen Anforderungen gerecht werden.

Die Anforderungen richten sich dabei sowohl auf die akute Einarbeitbarkeit der Farbmittelkonzentrate als auch auf die Auswirkungen auf die damit eingefärbten Acrylgläser:

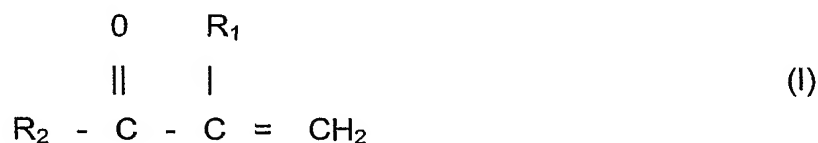
- Die Farbmittelkonzentrate sollen gute Löslichkeit im Monomeren bzw. in Präpolymerisaten aufweisen. Sie sollen ferner den Polymerisationsverlauf und die Entformung der Produkte von den Glasplatten der Form nicht beeinträchtigen. Die Pigmente sollen gut in den Polymerisationsansätzen dispergiert sein und vor allem muss der erreichte disperse Zustand der Pigmente hinreichend stabil sein, d. h. es darf keine Sedimentation oder Reagglomeration der Pigmente stattfinden. Anzustreben ist, dass die mit den Farbmittelkonzentraten hergestellten Dispersionen über einen Zeitraum von Stunden bis Tagen stabil bleiben, um in der Fertigung die erwünschte Flexibilität zu besitzen.
- Die Farbmittel bzw. Pigmente sollen sich mechanisch gut zu einem Farbmittelkonzentrat verarbeiten lassen.
- Die nach Abschluss der Polymerisation anfallenden Verarbeitungsprozesse des Acrylglases wie Tempern, Umformen, Recken etc. sollen nicht negativ beeinflusst werden.

- Die sonstigen mechanischen Eigenschaften der eingefärbten Acrylgläser, die Vicat-Erweichungstemperatur sowie das Bewitterungsverhalten sollen nicht schlechter ausfallen als bei normalem Acrylglas.

Lösung

Es wurde nun gefunden, dass der teilpolymerisierte Sirup zur Pigmentstabilisierung gemäß den Patentansprüchen zur Lösung der dargestellten Aufgabe sehr gut geeignet ist. Der teilpolymerisierte Sirup enthält ein Polymerisat aus den Komponenten:

- A) Methylmethacrylat in Anteilen von 90 – 99,9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerisates
- B) 0,1 – 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtpolymerisat P aus einem oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Monomeren der Formel I



wobei R_1 für Wasserstoff oder für Methyl steht
 und R_2 für einen eine funktionelle Gruppe aufweisenden Rest aus einem der folgenden Typen a) bis g)

- a) einer Hydroxygruppe
- b) einer NR_3 -Gruppe, wobei R_3 und R_4

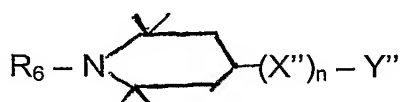


unabhängig voneinander für Wasserstoff, einem linearen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 – 6 Kohlenstoffatomen bedeuten oder worin R_3 zusammen mit R_4 unter Einbeziehung des Stickstoffs und gegebenenfalls zusammen mit weiteren Stickstoff- oder Sauerstoffatomen ein fünf- oder sechsgliedriges heterocyclisches System bilden,

- c) einer $R'_3R'_4N - X - Y$ -Gruppe, wobei X eine lineare oder eine gegebenenfalls verzweigte, gegebenenfalls cyclische Alkylengruppe mit 2 bis insgesamt 10 Kohlenstoffatomen, Y Sauerstoff oder einen Rest $-NR_5-$ bedeutet und R'_3 sowie R'_4 die gleichen Bedeutungen wie R_3 und R_4 besitzen und R_5 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht oder

- d) einer Gruppe $HO - X' - Y'$, wobei X' und Y' die gleichen Bedeutungen wie X und Y besitzen,

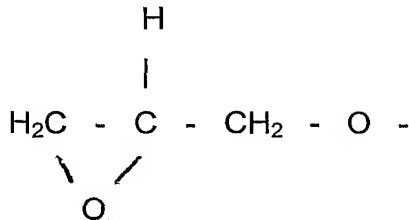
- e) einer Gruppe



wobei X'' und Y'' die gleichen Bedeutungen wie X und Y besitzen, n für null oder eins und R_6 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

- f) einer Gruppe $(R_7O)_3 - Si - X''' - Y'''$, worin R_7 einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet und X''' sowie Y''' die gleichen Bedeutungen wie X und Y besitzen

g) einer Gruppe



darstellen.

Der erfindungsgemäße Sirup lässt sich sehr gut zusammen mit allen an sich bekannten Pigmenten verarbeiten und dispergieren.

Verwendung des Sirups als Zusatz für Farbmittelkonzentrate

Die zur Herstellung der verwendeten Farbmittel sind die auch zur Einfärbung der Polymerisate geeigneten Farbmittel, d. h. sowohl anorganische als auch organische Farbstoffe oder Pigmente oder Nanoteilchen. Sie können bezogen auf die einzufärbenden Kunststoffe aus dem Stand der Technik entnommen werden (vgl. Vieweg-Esser, Kunststoff-Handbuch, Band IX, 'Polymethacrylate', C. Hansen Verlag 1975).

Besonders geeignet als Pigmente sind z. B. Russtypen, Eisenoxid, Titandioxid, Phthalocyaninblau und -grün Dioxazin und Chinacridon ähnliche Pigmente.

Die Konzentration der Farbmittel in dem erfindungsgemäßen Sirup liegt im allgemeinen bei 10 – 70 Gew.-%, vorzugsweise bei 30 – 60 Gew.-% und besonders bevorzugt bei 40 – 50 Gew.-%, bezogen auf die Masse des Sirups.

Die Einarbeitung der Farbmittel in den erfindungsgemäßen Sirup erfolgt mittels der üblichen Verfahren, die im Stand der Technik bekannt sind.

Der Anteil des Masterbatches am Gesamtansatz (der Gesamtansatz besteht im allgemeinen aus Monomeren, aus Präpolymerisat, aus dem erfindungsgemäßen Sirup, aus Initiator, Reglern und weiteren Hilfsstoffen) beträgt in der Regel zwischen 0,05 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 3 Gew.-%. Das Einbringen in die zur Polymerisation der Acryl- bzw. Methacrylharze gemäß dem Stand der Technik verwendeten Vorstufen wie Sirupe, Präpolymerisate und/oder Monomeren und Monomerengemische kann in der üblichen Weise, wie beispielsweise durch Einrühren vorgenommen werden. Die anschließenden Verarbeitungsschritte, beispielsweise das Verfüllen des Sirups in die formgebenden Polymerisationskammern und der nachfolgende Polymerisationsschritt können dann analog dem Verfahren des Standes der Technik vorgenommen werden, ebenfalls die anschließende Entformung der fertigen Polymerisatplatten.

Acrylharze (Matrixpolymere) sind in der Regel ganz oder zu wesentlichen Teilen aus Estern der Acryl- und der Methacrylsäure, insbesondere Methylmethacrylat (MMA) als Monomeren, gegebenenfalls neben MMA noch aus anderen copolymerisierbaren Monomeren, aufgebaut.

Die Matrixpolymeren auf der Basis von Methylmethacrylat können z. B. noch Anteile von 0 bis etwa 45 Gew.-% an weiteren Comonomeren enthalten.

Genannt seien andere Ester der Methacrylsäure bzw. Acrylsäure, wie z. B. der Acrylsäuremethylester, Acrylsäurebutylester, α -Chloracrylsäuremethylester, Methacrylsäureäthylester; weiter (gegebenenfalls substituierte) Amide der Acryl- bzw. Methacrylsäure, wie Acrylamid und Methacrylamid, Methylolmethacrylamid und -acrylamid. Ferner Acrylnitril, Styrol und Derivate

desselben, wie α -Methylstyrol, Vinylester von Carbonsäuren, wie Vinylacetat u. ä.

Besonders erwähnt sei die Anwesenheit von vernetzenden Monomeren, wie Äthylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butandiolmethacrylat, Triglykoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat oder Allylverbindungen, wie z. B.

Allylmethacrylat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat. Ferner können Schlagzähmodifizier verwendet werden.

Die Durchführung der Polymerisation kann in an sich bekannter Weise unter Verwendung der Erfahrungen der Technik durchgeführt werden (vgl. H. Rauch-Puntigam und Th. Völker in „Acryl- und Methacrylverbindungen“, Springer-Verlag 1967 und J. Brandrup – E. H. Immergut, Polymer-Handbook, 2nd Edition, Wiley-Interscience (1975). Entsprechende Techniken sind bereits in der DE-PS 639 095 in den Grundzügen beschrieben worden.

Herstellung der Polymerisate

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation der Monomeren (wie den Acrylmonomeren, Styrol und Derivaten, Estern von Vinylverbindungen), können beispielsweise Peroxyd- oder Azoverbindungen in den üblichen Mengen verwendet werden. Zur Steuerung des Molgewichts eignen sich die bekannten Regler und/oder Retarder in den an sich bekannten Konzentrationen. Genannt seien z. B. organische Schwefelverbindungen oder Terpene.

Polymerisationsgrad und damit das Molekulargewicht der entstehenden Harzmoleküle lässt sich bekanntlich durch die Initiatorkonzentration oder/und Reglerkonzentration einstellen. So wird man bei der Polymerisation von Acrylharzen in der Regel 0,01 bis 1,0 Gew.-% an Initiator verwenden. Der Zusatz an Regler und/oder Retarder liegt im allgemeinen zwischen 0,01 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,2 Gew.-%. Im allgemeinen liegen die Molgewichte (M_w) der Matrixpolymerisate im Bereich $2 \cdot 10^5$ bis $5 \cdot 10^6$. In der

Mehrzahl der Fälle ist das Matrixpolymerisat schwach vernetzt. Die Vicat-Erweichungstemperatur (nach DIN 53 460, Verfahren B) liegt in der Regel bei $>100^{\circ}\text{C}$. Weiter können die Polymerisationsansätze noch die an sich bekannten Hilfsstoffe, wie UV-Absorber, Weichmacher, Licht- und Thermostabilisatoren, Antioxidantien, Flammenschutzmittel etc., enthalten.

Herstellung des funktionellen pigmentstabilisierenden Sirups

Der Sirup kann ebenfalls in enger Anlehnung an die Polymerisationsverfahren des Standes der Technik hergestellt werden (siehe vorstehend „Herstellung der Polymerisate“).

Die Polymerisation wird im allgemeinen durch Radikalbildner ausgelöst, vorzugsweise durch Peroxid- oder Azoverbindungen in den üblichen Mengen (meist zwischen 0,02 und 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren). Auch die bekannten Redoxsysteme, Beschleuniger usw. können mit Vorteil Anwendung finden (vgl. H. Rauch-Puntigam „Acryl- und Methacrylverbindungen“, Springer-Verlag 1967). Zur Steuerung des Molgewichts eignen sich auch hier die bekannten Regler und/oder Retarder, z. B. Schwefelregler in den an sich bekannten Konzentrationen. Der Zusatz an Regler liegt im allgemeinen zwischen 0,01 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,2 Gew.-%.

Der Sirup wird beispielsweise nach folgender Vorschrift hergestellt:

Pro Ansatz werden etwa 750 kg MMA plus Zusätze benötigt. Der Ansatz enthält MMA, 5 % 2-Hydroxyethylmethacrylat, 1 % 2-Dimethylaminoethylmethacrylat sowie 0,04 % Initiator 2,2'-Azobis (2,4 dimethylvaleronitril). Nach guter Durchmischung wird die Hälfte der Lösung im Kochbehälter vorgelegt. Die zweite Hälfte verbleibt im Zulaufbehälter. Der Kochvorgang wird im Automatikbetrieb gestartet. Dabei wird die Lösung auf 73°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur beginnt automatisch der Zulauf der zweiten Hälfte der

Lösung aus dem Zulaufbehälter zwischen 18 l/Min. und 30 l/Min. Die Temperatur soll 93° C nicht überschreiten. Nach beendetem Zulauf wird in den Kühlbehälter abgelassen. Der Polymerisatanteil beträgt je nach Kühlbedingungen 10 – 30 %. Die Viskosität, gemessen im 6 mm Ford Becher, beträgt 30 – 60 Sek. (gemäß DIN 53211).

Herstellung einer eingefärbten Acrylglasscheibe

Auch hier kann in Anlehnung an die Verfahrensweisen des Standes der Technik verfahren werden. Man geht z. B. vorteilhafterweise von einem Methacrylat-Präpolymerisat aus, das mit den üblichen Polymerisationshilfsmitteln und Farbmitteln versetzt wurde. Man trägt dann die erfindungsgemäß gewonnene Sirup-Präparation (1 – 3 %) bezogen auf den Ansatz, in den Ansatz ein, sorgt für intensive Mischung, z. B. mit Hilfe eines Rühraggregats, lässt vorzugsweise noch einige Zeit stehen, und füllt in die Polymerisationskammer ein. Man polymerisiert in üblicher Weise, wobei sich meist eine Endpolymerisation bei erhöhter Temperatur anschließt; beispielsweise im Temperaturschrank bei ca. 120°C. Nach dem Entformen erhält man eingefärbte Acrylglasplatten mit optimaler Pigmentverteilung, die nach dem Erhitzen auf Umformtemperatur und auch nach dem Recken einwandfreie Oberflächen aufweisen.

Varianten bei der Verwendung des funktionalisierten Methacrylat-Sirups

Variante 1 bei der Verwendung des funktionellen Sirups

Variante 1 des Verfahrens besteht darin, Farbpaste und den funktionellen Sirup im Verhältnis von 4 zu 1 zu mischen und dann diese Mischung in den Polymerisationskessel zu den restlichen Komponenten hinzuzufügen.

Die zweite Variante des Verfahrens besteht darin, die Farbe in Form eines Masterbatches zusammen mit dem funktionellen, erfindungsgemäßen Sirup im

Kessel vorzulegen und die restliche Polymerisationsmischung ganz oder teilweise hinzuzufügen und in die Polymerisationskammern zu füllen.

Vorteilhafte Wirkungen des erfindungsgemäßen Sirups

Der erfindungsgemäße Sirup erfüllt die eingangs dargestellten Forderungen der Technik in weitgehendem Maße.

Die Farbmittelkonzentrate lösen sich gut in den Monomeren bzw. Präpolymerisaten. Ihr Zusatz beeinträchtigt den Polymerisationsverlauf nicht. Sie bieten insbesondere bei der Entformung erhebliche Vorteile gegenüber dem Stand der Technik. So lässt sich z. B. der gefürchtete Glasbruch beim Entformen reduzieren bzw. völlig vermeiden. Positiv ist auch die relative Stabilität des dispersen Zustands zu bewerten.

Die nach Abschluß des Polymerisationsvorgangs anfallenden Verarbeitungsprozesse wie Tempern, Umformen, Recken etc. lassen sich gut durchführen.

Die mechanischen und optischen Eigenschaften der eingefärbten Acrylgläser, die Vicat-Erweichungstemperatur sowie das Bewitterungsverhalten, sind gegenüber normalem Acrylglas nicht beeinträchtigt.

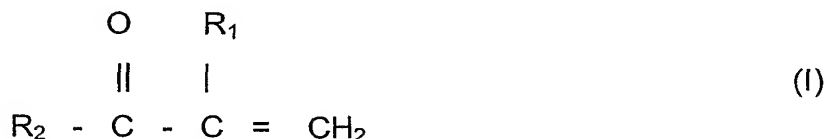
Patentansprüche

1. Funktioneller Sirup auf Basis von Methylmethacrylat,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Bindemittel ein Teilpolymerisat aus den Komponenten:

- A) Methylmethacrylat in Anteilen von 90 – 99,9 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtpolymerisat P)
- B) zu 0,1 – 10 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtpolymerisat P) aus einem oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Monomeren der Formel I



worin R₁ für Wasserstoff oder Methyl und R₂ für einen eine funktionelle Gruppe aufweisenden Rest, aus einer der folgenden Typen a) bis g)

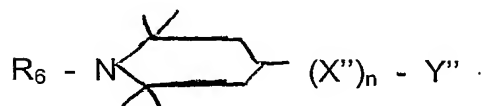
a) der OH-Gruppe

b) einer NR_3 -Gruppe, wobei R₃ und R₄

unabhängig voneinander für Wasserstoff, einem unverzweigten oder gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten oder worin R₃ zusammen mit R₄ unter Einbeziehung des Stickstoffs und

gegebenenfalls zusammen mit weiteren Stickstoff- oder Sauerstoffatomen ein fünf- oder sechsgliedriges heterocyclisches System bilden

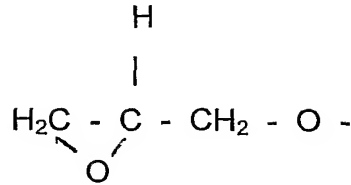
- c) einer $R'_3R'_4N - X - Y$ -Gruppe, wobei X eine lineare oder gegebenenfalls verzweigte, gegebenenfalls cyclische Alkylengruppe mit 2 bis insgesamt 10 Kohlenstoffatomen, Y Sauerstoff oder einen Rest $-NR_5$ - bedeutet und R'_3 sowie R'_4 die gleichen Bedeutungen wie R_3 und R_4 besitzen und R_5 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht oder
- d) einer Gruppe $HO - X' - Y'$, wobei X' und Y' die gleichen Bedeutungen wie X und Y besitzen
- e) einer Gruppe



wobei X'' und Y'' die gleichen Bedeutungen wie X und Y besitzen, n für null oder eins und R_6 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht

- f) einer Gruppe $(R_7O)_3 - Si - X''' - Y'''$ worin R_7 einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet und X''' sowie Y''' die gleichen Bedeutungen wie X und Y besitzen

g) einer Gruppe



darstellen und dass die Monomere zu 20 % polymerisiert werden.

2. Funktioneller Sirup gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Sirup eine Viskosität von 10 – 80 (6 mm Ford-Becher) aufweist.

3. Farbmittelkonzentrat zum Einfärben von Kunststoffen enthaltend ein in einem polymeren Sirup dispergiertes Farbmittel,

dadurch gekennzeichnet,

dass das polymere Bindemittel ein Teilpolymerisat aus den Komponenten

A) Methylmethacrylat in Anteilen von 90 bis 99,9 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtpolymerisat P)

- B) Zu 0,1 bis 10 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtpolymerisat P) aus einem oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Monomeren der Formel I



worin R_1 für Wasserstoff oder Methyl und R_2 für einen eine funktionelle Gruppe aufweisenden Rest, aus einer der folgenden Typen a) bis g)

a) der OH-Gruppe

b) einer NR_3 -Gruppe, wobei R_3 und R_4



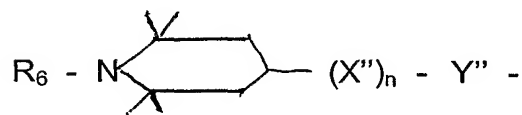
unabhängig voneinander für Wasserstoff, einem linearen oder gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten oder worin R_3 zusammen mit R_4 unter Einbeziehung des Stickstoffs und gegebenenfalls zusammen mit weiteren Stickstoff- oder Sauerstoffatomen ein fünf- oder sechsgliedriges heterocyclisches System bilden.

c) einer $\text{R}'_3\text{R}'_4\text{N} - \text{X} - \text{Y}$ -Gruppe, wobei X eine lineare oder gegebenenfalls verzweigte, gegebenenfalls cyclische Alkylengruppe mit 2 bis insgesamt 10 Kohlenstoffatomen, Y Sauerstoff oder einen Rest $-\text{NR}_5-$ bedeutet und R'_3 sowie R'_4 die gleichen Bedeutungen wie R_3 und R_4 besitzen und

R_5 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht oder

d) einer Gruppe $HO - X' - Y'$, wobei X' und Y' die gleichen Bedeutungen wie X und Y besitzen

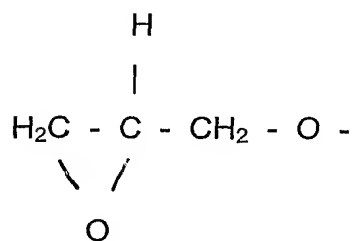
e) einer Gruppe



wobei X'' und Y'' die gleichen Bedeutungen wie X und Y besitzen, n für null oder eins und R_6 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht

f) einer Gruppe $(R_7O)_3 - Si - X''' - Y'''$, worin R_7 einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und X''' sowie Y''' die gleichen Bedeutungen wie X und Y besitzen

g) einer Gruppe



und dass das Polymer zu 20 % Umsatz polymerisiert wird.

4. Kunststoffformkörper, hergestellt unter Verwendung des funktionellen Sirups nach Anspruch 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000310

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F220/14 C08J3/22 C09B67/00 C09C3/10 C08J3/215

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08J C09B C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | EP 0 497 101 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 5 August 1992 (1992-08-05) the whole document | 1-4 |
| A | US 4 421 889 A (BRAUN ET AL) 20 December 1983 (1983-12-20) the whole document | 1-4 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 May 2005

Date of mailing of the international search report

13/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Trauner, H-G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/000310

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0497101 | A | 05-08-1992 | DE 4102345 A1 | 30-07-1992 |
| | | | AT 127494 T | 15-09-1995 |
| | | | CA 2059626 A1 | 27-07-1992 |
| | | | DE 59203505 D1 | 12-10-1995 |
| | | | DK 497101 T3 | 23-10-1995 |
| | | | EP 0497101 A2 | 05-08-1992 |
| | | | ES 2076562 T3 | 01-11-1995 |
| | | | FI 920326 A | 27-07-1992 |
| | | | JP 4333695 A | 20-11-1992 |
| | | | | |
| US 4421889 | A | 20-12-1983 | DE 2535372 A1 | 17-02-1977 |
| | | | DE 2535373 A1 | 17-02-1977 |
| | | | DE 2535374 A1 | 17-02-1977 |
| | | | AR 208123 A1 | 30-11-1976 |
| | | | AT 346586 B | 10-11-1978 |
| | | | AT 584176 A | 15-03-1978 |
| | | | AU 500903 B2 | 07-06-1979 |
| | | | AU 1664276 A | 09-02-1978 |
| | | | BE 845025 A1 | 09-02-1977 |
| | | | BR 7604855 A | 09-08-1977 |
| | | | CA 1068429 A1 | 18-12-1979 |
| | | | CH 624417 A5 | 31-07-1981 |
| | | | DK 355976 A ,B, | 09-02-1977 |
| | | | ES 450388 A1 | 01-12-1977 |
| | | | FI 762247 A ,B, | 09-02-1977 |
| | | | FR 2320319 A1 | 04-03-1977 |
| | | | GB 1541891 A | 14-03-1979 |
| | | | IE 43283 B1 | 28-01-1981 |
| | | | IT 1065102 B | 25-02-1985 |
| | | | JP 1322505 C | 11-06-1986 |
| | | | JP 52022085 A | 19-02-1977 |
| | | | JP 60048529 B | 28-10-1985 |
| | | | LU 75549 A1 | 20-04-1977 |
| | | | MX 143991 A | 18-08-1981 |
| | | | NL 7608630 A ,B, | 10-02-1977 |
| | | | NO 762737 A ,B, | 09-02-1977 |
| | | | PT 65450 A ,B | 01-09-1976 |
| | | | PT 65452 A ,B | 01-09-1976 |
| | | | SE 413668 B | 16-06-1980 |
| | | | SE 7608853 A | 09-02-1977 |
| | | | ZA 7604755 A | 27-07-1977 |
| | | | AR 208810 A1 | 28-02-1977 |
| | | | AT 357657 B | 25-07-1980 |
| | | | AT 584276 A | 15-12-1979 |
| | | | AU 499098 B2 | 05-04-1979 |
| | | | AU 1664176 A | 09-02-1978 |
| | | | BE 845023 A1 | 09-02-1977 |
| | | | BR 7604854 A | 09-08-1977 |
| | | | CA 1068029 A1 | 11-12-1979 |
| | | | CH 621361 A5 | 30-01-1981 |
| | | | DK 356176 A ,B, | 09-02-1977 |
| | | | ES 450387 A1 | 01-09-1977 |
| | | | FI 762246 A ,B, | 09-02-1977 |
| | | | FR 2320339 A1 | 04-03-1977 |
| | | | GB 1541909 A | 14-03-1979 |
| | | | IE 43518 B1 | 25-03-1981 |
| | | | IT 1065803 B | 04-03-1985 |
| | | | JP 1304288 C | 28-02-1986 |

Information on patent family members

PCT/EP2005/000310

Patent document
cited in search report

Publication date

Patent family member(s)

Publication
date

US 4421889

A

JP

52022030 A

19-02-1977

JP

60029751 B

12-07-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000310

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F220/14 C08J3/22 C09B67/00 C09C3/10 C08J3/215

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C08J C09B C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie ^a | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|--|--------------------|
| A | EP 0 497 101 A (BASF AKTIENGESellschaft) 5. August 1992 (1992-08-05) das ganze Dokument | 1-4 |
| A | US 4 421 889 A (BRAUN ET AL) 20. Dezember 1983 (1983-12-20) das ganze Dokument | 1-4 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Mai 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Trauner, H-G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000310

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|---------------|-------------------------------|
| EP 0497101 | A | 05-08-1992 | DE | 4102345 A1 | 30-07-1992 |
| | | | AT | 127494 T | 15-09-1995 |
| | | | CA | 2059626 A1 | 27-07-1992 |
| | | | DE | 59203505 D1 | 12-10-1995 |
| | | | DK | 497101 T3 | 23-10-1995 |
| | | | EP | 0497101 A2 | 05-08-1992 |
| | | | ES | 2076562 T3 | 01-11-1995 |
| | | | FI | 920326 A | 27-07-1992 |
| | | | JP | 4333695 A | 20-11-1992 |
| | | | | | |
| US 4421889 | A | 20-12-1983 | DE | 2535372 A1 | 17-02-1977 |
| | | | DE | 2535373 A1 | 17-02-1977 |
| | | | DE | 2535374 A1 | 17-02-1977 |
| | | | AR | 208123 A1 | 30-11-1976 |
| | | | AT | 346586 B | 10-11-1978 |
| | | | AT | 584176 A | 15-03-1978 |
| | | | AU | 500903 B2 | 07-06-1979 |
| | | | AU | 1664276 A | 09-02-1978 |
| | | | BE | 845025 A1 | 09-02-1977 |
| | | | BR | 7604855 A | 09-08-1977 |
| | | | CA | 1068429 A1 | 18-12-1979 |
| | | | CH | 624417 A5 | 31-07-1981 |
| | | | DK | 355976 A ,B, | 09-02-1977 |
| | | | ES | 450388 A1 | 01-12-1977 |
| | | | FI | 762247 A ,B, | 09-02-1977 |
| | | | FR | 2320319 A1 | 04-03-1977 |
| | | | GB | 1541891 A | 14-03-1979 |
| | | | IE | 43283 B1 | 28-01-1981 |
| | | | IT | 1065102 B | 25-02-1985 |
| | | | JP | 1322505 C | 11-06-1986 |
| | | | JP | 52022085 A | 19-02-1977 |
| | | | JP | 60048529 B | 28-10-1985 |
| | | | LU | 75549 A1 | 20-04-1977 |
| | | | MX | 143991 A | 18-08-1981 |
| | | | NL | 7608630 A ,B, | 10-02-1977 |
| | | | NO | 762737 A ,B, | 09-02-1977 |
| | | | PT | 65450 A ,B | 01-09-1976 |
| | | | PT | 65452 A ,B | 01-09-1976 |
| | | | SE | 413668 B | 16-06-1980 |
| | | | SE | 7608853 A | 09-02-1977 |
| | | | ZA | 7604755 A | 27-07-1977 |
| | | | AR | 208810 A1 | 28-02-1977 |
| | | | AT | 357657 B | 25-07-1980 |
| | | | AT | 584276 A | 15-12-1979 |
| | | | AU | 499098 B2 | 05-04-1979 |
| | | | AU | 1664176 A | 09-02-1978 |
| | | | BE | 845023 A1 | 09-02-1977 |
| | | | BR | 7604854 A | 09-08-1977 |
| | | | CA | 1068029 A1 | 11-12-1979 |
| | | | CH | 621361 A5 | 30-01-1981 |
| | | | DK | 356176 A ,B, | 09-02-1977 |
| | | | ES | 450387 A1 | 01-09-1977 |
| | | | FI | 762246 A ,B, | 09-02-1977 |
| | | | FR | 2320339 A1 | 04-03-1977 |
| | | | GB | 1541909 A | 14-03-1979 |
| | | | IE | 43518 B1 | 25-03-1981 |
| | | | IT | 1065803 B | 04-03-1985 |
| | | | JP | 1304288 C | 28-02-1986 |

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP2005/000310

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (Januar 2004)